

DERWENT-ACC-NO: 1987-252477

DERWENT-WEEK: 198736

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antioxidant for food oil - contains oil-soluble substance obtd. by treating sesame oil cake with acid

PATENT-ASSIGNEE: NISSHIN OIL MILLS LTD[NISW]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0013420 (January 23, 1986)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO         | PUB-DATE      | LANGUAGE |
|----------------|---------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC |               |          |
| JP 62172086 A  | July 29, 1987 | N/A      |
| 004 N/A        |               |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO           | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        |
|------------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE        |                 |                |
| JP 62172086A     | N/A             | 1986JP-0013420 |
| January 23, 1986 |                 |                |

INT-CL (IPC): C09K015/08, C11B005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62172086A

BASIC-ABSTRACT:

The antioxidant contains, as effective component, an oil-soluble substance obtd. by treating sesame oil cake with acid.

Pref. the extract of sesame oil cake by water and/or organic solvent is treated with acid to obtain the antioxidant. USE/ADVANTAGE - The antioxidant is useful for preventing deterioration of taste and food characters of food oil or its prod. due to the oxidn. by air during storage and distribution. Since the antioxidant is derived from natural source prod., it is nontoxic.

In an example crushed oil cake obtd. by extracting sesame seeds with

hexane  
(residual oil content less than 1%) 1kg was suspended in water 12 l  
contg.  
conc. HCl 0.7 and heated at 60 deg. C for 15 hrs. pH of heat  
treated  
suspension was adjusted to 7 with KOH aq. soln. and it was  
centrifuged to  
separate water phase. 8.3 l of water phase obtd. was conc. to about  
1 l by  
evaporating water. Thus conc. liq. was extracted with each 200 ml of  
ethyl  
acetate 3 times and the extracts were dried with anhydrous Na  
sulphate. Dark  
brown solid prod. 24.5g was obtd. by evaporating solvent.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTIOXIDANT FOOD OIL CONTAIN OIL SOLUBLE SUBSTANCE  
OBTAIN TREAT  
SESAME OIL CAKE ACID

DERWENT-CLASS: D13 D23

CPI-CODES: D03-C; D03-H02E;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1512U; 1744U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-106779

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-172086

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 09 K 15/08  
 // C 11 B 5/00

識別記号  
 廃内整理番号  
 2115-4H  
 7215-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 抗酸化剤

⑯ 特願 昭61-13420  
 ⑰ 出願 昭61(1986)1月23日

⑱ 発明者 無類井 建夫 東京都大田区西蒲田5-13-7

⑲ 発明者 井出 淳 横浜市磯子区森6-27-9

⑳ 出願人 日清製油株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

抗酸化剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) ゴマ油粕を酸性下で処理して生成する油溶性物質を有効成分とする抗酸化剤。  
 (2) ゴマ油粕を水または(および)有機溶剤で抽出した区分を酸処理する特許請求の範囲第(1)項記載の抗酸化剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 産業上の利用分野

本発明は、油脂の酸化を有効に抑制する抗酸化剤に係わるものである。

## (b) 従来の技術

食用油脂および食用油脂を多く含有する加工油脂食品は、保存、流通の過程において、空気中の酸素により酸化され、風味の劣化や食品物性低下の原因になることはよく知られている。これらを防ぐ目的で油脂および加工油脂食品の多くは各種の抗酸化剤を食品添加物として使用している。

一方食品添加物の使用については、昨今の社会的関心の高まりには著しいものがあり、安全性の高い抗酸化剤の開発は、油脂製品の消費者およびメーカーの強く望むところとなっている。

## (c) 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これまで知られている抗酸化剤には安全性の点で必ずしも十分とはいえないものがある。

本発明の目的は、従って安全性が高く、しかも満足すべき酸化防止能を持った抗酸化剤を提供することにある。

## (d) 問題点を解決するための手段

本発明はかかる目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、ゴマ油製造に際し発生するゴマ油粕に無機酸を作用させることにより得られる油溶性生成物が効果的な酸化抑制作用を示すことを見い出した。

本発明は、このような知見に基づいて完成されたもので、ゴマ油粕を酸性下で処理して生成する油溶性物質を有効成分とする抗酸化剤である。

原料のゴマ油粕には種々の条件で焙煎したものや、焙煎しないものがあり、本発明ではいずれも原料として使用できるが、焙煎したものはたん白質が熱変性しているため、水に対する溶解度が低く、後の操作に有利である。

ゴマ油粕は約100mesh以下に粉碎したものを使うのが好ましい。

また本発明において、原料として前述のゴマ油粕から水、有機溶剤あるいはこれらの混合物で抽出して得られる区分を用いることもできる。この場合、有効な有機溶剤としてはエタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、メタノール、ブタノールなど極性の強いアルコールのほかに、クロロホルム、酢酸エチル、アセトン、テトラヒドロフランなどの、アルコール類ほど極性の強くない溶剤が適しており、水と混合する場合は含水率5～50%がより効果的である。

さらに水と混合しない溶剤を用いることもでき、この場合は、抽出物を水洗することにより不要成分を酸処理の前に予め除去できる利点がある。

ゴマ油粕または、そこから上記の如くして水または有機溶剤で抽出した区分に、5～20倍量の水またはエタノール、メタノール、プロパンノール、イソプロパンノールなどの溶剤および塩酸などの無機酸を加え、加温しつつ酸性に保つ。酸を有効に作用させるためには酸濃度、温度を最適状態に保つことが必要で、酸濃度としては塩酸、硫酸等の強酸では0.1規定～5規定、リン酸などの弱酸では0.5規定～5規定がよい。また処理温度と時間はいずれの酸を用いた場合でも30℃～100℃で5～20時間で処理が終了するように酸濃度、温度を設定することが良い。この時水の代わりにエタノール等の上記有機溶剤を用いると、原料中の有効成分に対する溶解力が大きいため処理時間は短くてよいが、処理温度がその有機溶剤の沸点を超える場合や、接近している場合は、密封した容器内で処理する必要がある。

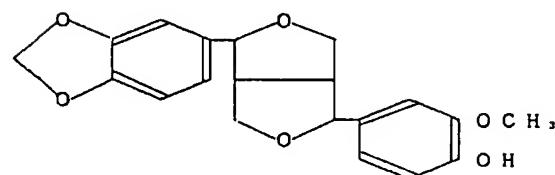
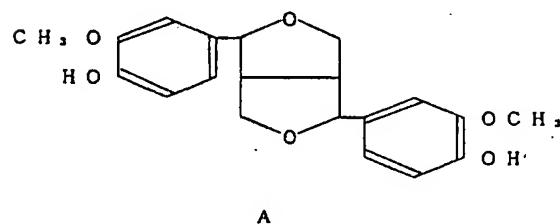
無機酸で処理した後、処理液を水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム溶液を用いて残存する酸を中和し、遠心分離または濾過等により不溶性残

渣を除く。溶液部は5～10倍に濃縮後又はそのままの状態で有機溶剤を用いて油溶性生成物を抽出する。有機溶剤としては、酢酸エチル、クロロホルム、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノールなどが適当であるが、酸処理に水系を用いた場合は、水不溶性の酢酸エチル、クロロホルムなどがよい。酸処理にアルコール類を用いた場合は、不溶性残渣を除いたのち、大部分のアルコールを留去して得られる固型物を上記いずれかの溶剤で抽出する。

本発明における抗酸化性有効成分について本発明者らは下図に示す2種類の化合物A、Bを確認した。

Aはテトラヒドロ-1-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]-4-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]1H,3H-フロ(3,4,-C)フラン、Bはテトラヒドロ-1-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-1H,

3H-フロ(3,4-C)フランである。



#### (b) 実施例

##### 実施例1

焙煎した中国産ゴマ種子を擗油後、ヘキサンで脱脂した油粕(残油分1%以下)を100mesh以下に粉碎したのち、1kgを20ℓステンレス製反

応ガマに採り、水12ℓおよび濃塩酸0.7ℓを加える。密閉して60℃に加温しつつ15時間ゆるやかに攪拌する。経時後、水酸化カリウム溶液を加えてpH7に調節したのち、処理液を遠心分離機に供して水相8.3ℓを得た。この水相を80℃以下でエバボレーターに供し約1ℓに濃縮する。濃縮液は分液ロートに移し、酢酸エチル200mℓを用いて3回抽出する。酢酸エチル相を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥する。濾過後脱溶剤して暗褐色固型物24.5gを得た。

## 実施例2

実施例1と同じ処理を経たゴマ油粕1kgを10ℓの反応ガマに採る。クロロホルム5ℓを加えて水冷管をつけ、1時間還流する。冷却後濾別により不溶性残渣を除き、抽出液4.1ℓを得た。抽出液をエバボレーターにより脱溶剤し抽出物151gを得た。この濃縮物に水1ℓおよび濃硫酸25mℓを加えて40℃に加温しつつ17時間静置する。経時後、水酸化カリウム溶液で中和後、実施例1と同様に処理し、暗褐色固型物28.0gを

得た。

## 実施例3

実施例2と同様に処理してゴマ油粕1kgからクロロホルム可溶物150gを得る。これを耐圧製のステンレス反応器にとり、エタノール1ℓおよび濃塩酸50mℓを加えて密閉し、100℃で6時間加熱する。経時後、水酸化カリウム溶液で中和したのち、エバボレーターに供し、大部分のエタノールを留去する。残渣は、酢酸エチル300mℓを用いて分液ロートに移し、水100mℓを加えて振とう後、酢酸エチル相を分離する。以下実施例1と同様に処理して暗褐色固型物25.5gを得た。

## 抗酸化性試験

実施例2により得た抗酸化剤（以下本品という）の抗酸化性をリノール酸の過酸化反応について調べ、代表的な天然抗酸化剤であるα-トコフェロールおよび代表的な合成抗酸化剤であるBHAと比較した。

抗酸化性の評価法としては、TBA法を用いた。

その要点を次に示す。

100mℓ栓付フラスコに、リノール酸（99%）0.3mℓ、エタノール15mℓ、水5mℓを採る。次に抗酸化剤のエタノール溶液（5mg/mℓ）を1mℓ加え、さらに脂質の過酸化反応の誘導因子としてトープチルハイドロバーオキサイド0.1mℓを加える。フラスコを40℃に1時間保持したのち、その2mℓを試験管にとる。0.67%チオバルビタール酸水溶液2mℓ、20%トリフルオロ酢酸1mℓを加え、混合したのち、沸騰水浴中に15分間保持する。冷却後、遠心分離機に供して、上澄液の532nmにおける吸光度を測定する。

同時に抗酸化剤を添加せず、トープチルハイドロバーオキサイドを用いないものをブランクとし、またトープチルハイドロバーオキサイドを加えたものをコントロールとする。ブランクおよびコントロールの吸光度をBおよびCとしたとき、抗酸化剤を加えたときの上澄液の吸光度Aから、抗酸化剤の過酸化反応の阻害率を次式により求め

る。

$$In (\%) = \frac{B - A}{B - C} \times 100$$

## 結果

上記の方法により評価した、本品、BHAおよびα-トコフェロールの抗酸化性を表-1に示す。本品の抗酸化性は87%であり、α-トコフェロールと同等で、BHAに近い抗酸化性を示し、優れた抗酸化剤であることがわかる。

表-1

|           | 吸光度   | 抗酸化性 (%) |
|-----------|-------|----------|
| ブランク      | 0.021 | —        |
| コントロール    | 0.691 | 0        |
| 本品        | 0.109 | 87       |
| α-トコフェロール | 0.119 | 85       |
| BHA       | 0.080 | 91       |

## (1)発明の効果

本発明の抗酸化剤は、天然物であるゴマ油粕を原料とするものであるため、安全性の上で問題が

なく、しかも実用上十分な酸化防止能を示す。

手続補正書(自発) 昭和61年3月12日提出

61年3月11日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第13420号

## 2. 発明の名称

抗酸化剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区新川一丁目23番1号  
 チュウオウクシヨウカワ  
 名 称 日清製油株式会社  
 ニチセイセイユウ  
 代 表 者 曾川光男  
 ノガワミツオ

尚、本件に関する連絡は、下記住所へお願い致します。

特許出願人 日清製油株式会社

郵便番号 221

住 所 神奈川県横浜市神奈川区千若町1-3

名 称 日清製油株式会社 研究所

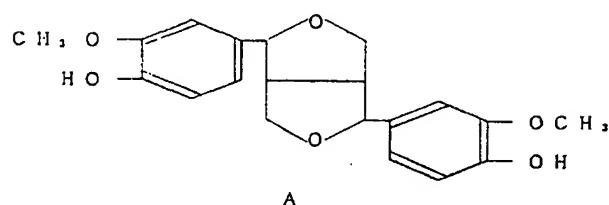
電 話 045(461)0181

## 4. 補正の対象

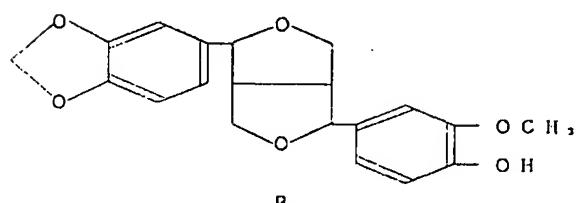
(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

(1) 明細書第6頁構造式A, Bを以下の通り訂正する。



A



B

(2) 同第9頁9行「7%チオバルビタール酸水溶液」を「7%チオバルビツール酸水溶液」と訂正する。